



TITLE:

Origin of Polarization Behavior in All-Solid-State Lithium-Ion Battery Using Sulfide Solid Electrolyte(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Chen, Kezheng

CITATION:

Chen, Kezheng. Origin of Polarization Behavior in All-Solid-State Lithium-Ion Battery Using Sulfide Solid Electrolyte. 京都大学, 2018, 博士(人間・環境学)

ISSUE DATE:

2018-11-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21432>

RIGHT:

許諾条件により本文は2019-11-01に公開

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	陳 科政
論文題目	Origin of Polarization Behavior in All-Solid-State Lithium-Ion Battery Using Sulfide Solid Electrolyte (硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池における分極挙動の起源)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は6章構成となっており、序章では全固体電池の問題点について既報の成果をまとめている。第1章では全固体リチウムイオン二次電池におけるコバルト酸リチウム正極と硫化物系固体電解質の界面におけるリン酸リチウム層の添加効果の解明、第2章ではニッケル置換リチウムマンガンスピネル正極と硫化物系固体電解質の界面におけるリン酸リチウム層の添加効果の解明、第3章ではニッケル置換リチウムマンガンスピネル正極と硫化物系固体電解質の界面におけるフッ化リチウム層の添加効果の解明、第4章では二次元X線吸収分光法を用いた合剤電極中の反応分布形成要因の解明について述べ、終章では結論と今後の課題について論じている。</p> <p>序章では、全固体リチウムイオン二次電池のエネルギーシステムにおける役割と、本論文での研究対象を述べている。全固体電池では、反応領域が従来の固体電極／電解液界面ではなく、固体電極／固体電解質の固／固界面であるため、これまでの固／液界面の電気化学的解析に基づく材料開発指針が適用できず、出力特性が依然として低いことが課題となっている。固体電極／固体電解質界面に大きな電気化学抵抗が発生する場合が多く、その要因として、空間電荷層の形成、反応生成層の成長などの報告があるが、その詳細は明らかになっていない。また、電池作動時に活物質・固体電解質・導電助剤・バインダから構成される合剤電極中に形成される反応分布の形成要因についても不明である。このように、固体電極／固体電解質における界面設計、合剤設計についての学理がなく、従来は試行錯誤により性能向上が図られており、電池設計の妨げとなっている。本論文では、界面の構造および合剤電極の反応分布を直接観察する新たな手法開発の重要性を述べたうえで、抵抗の支配因子の解明を行う必要性を指摘している。</p> <p>第1章では、固体電極／固体電解質界面の電子構造および局所構造について、深さ方向の分解能を有する深さ分解X線吸収分光法を適用して解析している。コバルト酸リチウム正極と硫化物系固体電解質の界面を構築し、リン酸リチウムによる界面修飾の効果も明らかにしている。全ての構成成分はパルスレーザー蒸着法により形成され、コバルト酸リチウム薄膜電極の上に硫化物系固体電解質薄膜を積層している。リン酸リチウムはコバルト酸リチウム薄膜電極と硫化物系固体電解質薄膜の間に中間層として積層した。インピーダンス測定により、充放電過程における界面抵抗を測定した結果、中間層がな</p>			

い場合、充放電の進行とともに界面抵抗が劇的に増加すること、中間層を導入することにより、界面抵抗の増加が抑制されることを示している。深さ分解X線吸収分光法を用いることにより、固体電極／固体電解質界面において化学反応生成物であるコバルト硫化物の生成が進行し、高抵抗の原因となること、リン酸リチウム中間層の導入により、コバルト硫化物の生成が抑制されることを明らかにした。

第2章では、高電位正極材料であるニッケル置換リチウムマンガンスピネル正極と硫化物系固体電解質の界面を取り上げている。第1章で対象としたコバルト酸リチウムは、リチウム負極に対して約4.0 Vでリチウムイオンの挿入脱離が進行するのに対して、ニッケル置換リチウムマンガンスピネルは、約4.7 Vでリチウムイオンの挿入脱離が進行する。ニッケル置換リチウムマンガンスピネルにおいては、リン酸リチウム中間層がない場合、サイクル数の増加に伴い高電位での酸化電流が大きく増加したのに対して、中間層がある場合、高電位での酸化電流の増加が大幅に抑制された。しかし、コバルト酸リチウムの場合、中間層の有無に関わらず、クーロン効率がほぼ100%であったのに対し、ニッケル置換リチウムマンガンスピネルの場合、中間層がある場合でもクーロン効率は50%を下回った。深さ分解X線吸収分光法を用いた測定の結果、ニッケル置換リチウムマンガンスピネルの分解は認められなかった。この結果は、電位を駆動力とする酸化分解によって、固体電解質が分解していることを示している。リン酸リチウム中間層の電位窓の上限が4.3 Vであり、中間層による固体電解質の分解反応抑制が十分にできず、クーロン効率が低くなったと推定している。

第3章では、ニッケル置換リチウムマンガンスピネル正極と硫化物系固体電解質の界面を、高電位まで安定なフッ化リチウム中間層で修飾することにより、安定な界面が形成されることを示している。この結果は、第2章の硫化物系固体電解質の酸化分解が、クーロン効率低下の原因であることを示す結果である。

第4章では、マイクロメートルオーダーの空間分解能をもつ二次元X線吸収分光法を用い、合剤電極の反応分布を計測した。異なるバインダを使った合剤電極からなる全固体電池に対して計測を行うことで、電極の分散状態と反応不均一現象の相関性について議論している。いずれの場合も、合剤電極の反応分布形成の要因はイオン伝導によるものであった。バインダの違いにより、合剤電極中の活物質の分散性が異なること、分散性が良い場合は、均一に反応が進行しており、反応分布が生じにくいことを明らかにした。電極作製条件によって合剤電極内のイオン伝導パスが変化し、反応分布の形成過程に影響を与えることが明らかとなった。

終章では本論文を総括し、今後の展望を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

現在、リチウムイオン二次電池は大型化・高エネルギー密度化によって、電気自動車や家庭用大型蓄電池としての応用が期待されている。しかし、可燃性有機溶媒を使用している点で安全性の懸念がある。この問題を解決するために、本論文では、不燃性無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池に注目した。全固体電池の実用化を実現するには、電極/固体電解質界面の電荷移動抵抗と合剤電極中の反応分布を低減する必要がある。そこで、高いイオン伝導度をもつ硫化物系固体電解質を用いた全固体電池における分極の主原因である電極/固体電解質界面と合剤電極に着目し、界面抵抗および反応分布の発生メカニズム解明に取り組んだ。

固固界面の抵抗の要因として、空間電荷層の形成や反応相の形成、力学的歪み等の要因により特異な界面領域が形成されることが考えられている。その厚さはDebye長さを考えると、数nm～数10 nm程度の非常に薄い領域である。この界面が非常に狭い界面領域であるが故に、現状では、固固ヘテロ界面の化学状態やリチウムイオンの移動メカニズムはほとんど解明されておらず、固固ヘテロ界面の抵抗低減の有効な制御方法を見出すことができていない。電極/固体電解質界面について、第1章では、現在液系リチウムイオン二次電池の正極として実用化されている4 V系正極コバルト酸リチウムを用い、硫化物系固体電解質との界面反応機構を検討している。固固界面をリン酸リチウム中間層で修飾し、中間層の修飾効果について、電気化学測定および界面の情報を得ることのできる新規計測法である深さ分解X線吸収分光法で解析している。その結果、コバルト酸リチウムと固体電解質の界面反応機構について、正極と固体電解質の接触界面で生成した反応生成物層が界面抵抗の原因となることを明らかにした。これは、従来、多くの仮説があるなかで、高抵抗の要因を実証した研究成果であり、全固体リチウムイオン二次電池実用化に向けた界面設計指針を確立した点で高く評価できる。

さらに、第2章では、4.7 V系正極ニッケル置換リチウムマンガンスピネル正極を取り上げ、正極と固体電解質の界面反応機構について、固体電解質が高電位での分解反応により形成した分解物層が界面抵抗の原因であることを明らかにした。また、4 V系正極コバルト酸リチウム正極の場合には安定な中間層として作動したリン酸リチウム中間層がニッケル置換リチウムマンガンスピネルの作動電位で熱力学的に不安定であることから、より高電位安定性を有する中間層の開発が必要であることを示した。第3章では、より広い電位窓をもつフッ化リチウムを中間層としてニッケル置換リチウムマンガンスピネルと固体電解質の界面を修飾した効果を検討し、高電位でも安定な界面を形成させることに成功した。これは、高電圧化による電池の高エネルギー密度化の際の設計指針と対策を示したものである。

全固体電池内のイオンと電子のエネルギー変換反応は主として電極活物質と電解質の相界面が反応場であるが、実用的な合剤電極内では複雑な三次元構造により、多数の抵抗成分が存在し、イオン抵抗と電子抵抗のバランスによって、反応分布が生じると推定される。反応分布は、局所的な反応活性点が生じることで利用率を低減させ、出力特性の低下につながることから、発生を抑制することが望まれる。電気化学測定から分布に関係していると推測されるイオン電流と電子電流の寄与を議論している例もあるが、シミュレーションの域を脱することはできず、複合電極の反応を正確に反映しているとはいえない。第4章では、合剤電極の反応分布について、異なるバインダと溶媒を用いた合剤電極に対して、二次元X線吸収分光法で反応分布を観察し、電極の分散状態と反応不均一現象の相関性を検討した。非極性溶媒による活物質と固体電解質の凝集が反応分布を引き起こす原因となることを明らかにした。また、リチウムイオン伝導が合剤電極における電極反応の律速過程であることも解明した。

低炭素社会の実現には、再生可能エネルギーなどのクリーンエネルギーの導入とエネルギーの高効率利用が不可欠であり、そのための高性能な大型電池が求められている。プラグインハイブリッド自動車に代表される移動体において大型の蓄電池が必要であるのはいうまでもないが、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーは時間的変動が大きく、しかも計画的な発電が極めて困難である。電力システムの安定性を損なうことなしにこのようなエネルギーを大規模で導入するためには、エネルギー貯蔵技術の併用が必須である。

本論文の研究成果は、上記の社会的要請を満たすための次世代電池として期待される全固体電池の実用化に向けて、電極/固体電解質界面および合剤電極の設計指針確立に大きく貢献するものである。また、全固体リチウムイオン二次電池の分極要因を明らかにしてその対策を講じたもので実用上大いに意義があるとともに、電池作動条件下での局所的な反応の、その場観察手法を確立し、それを基に電気化学特性と構造の相関を明らかにしたことの学術的意義も大きい。

したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する相関環境学専攻物質相関論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年2月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降